



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 44 45 088 A 1**

D ③
(51) Int. Cl. 6:
D 06 L 3/02

C 11 D 3/395
C 07 B 33/00
C 07 D 521/00
// C07C 291/04,
239/08,11/02,43/03,
43/205,33/18,33/28,
15/40,49/00,65/00,
13/00,47/00,233/00,
251/00,217/00,
221/00,243/00,69/83,
C07D 249/18,247/00

D1

DE 44 45 088 A 1

(21) Aktenzeichen: P 44 45 088.5
(22) Anmeldetag: 16. 12. 94
(23) Offenlegungstag: 20. 6. 96

(71) Anmelder:
IBV Industrielle Bioverfahren, 52531
Übach-Palenberg, DE

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

(74) Vertreter:
U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Mehrkomponentenbleichsystem aus Oxidoreductasen, Oxidationsmitteln, Mediatoren und Mediator-verstärkenden oder recyclierenden Verbindungen zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mehrkomponenten-bleichsystem aus Oxidoreduktasen, Oxidationsmitteln, Mediatoren und Mediator-verstärkenden oder recyclierenden Verbindungen zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen mit

- ggf. mindestens einem Oxidationskatalysator und
- mindestens einem geeigneten Oxidationsmittel und
- mindestens einem Mediator ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und
- ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenolether und Olefine (Alkene) und
- eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators.

DE 44 45 088 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung von waschaktiven Substanzen. Insbesondere im Niedertemperaturbereich sind die herkömmlichen Bleichsysteme in Haushaltswaschmitteln unbefriedigend.

Unterhalb von 60°C Waschtemperatur muß das Standardbleichmittel H₂O₂/Natriumperborat/Natriumpercarbonat durch Zusatz von chemischen Bleichaktivatoren wie TAED und SNOBS aktiviert werden. Ferner wird nach besser biologisch abbaubaren, biokompatiblen und niedrig dosierbaren Bleichsystemen für die Niedrigtemperaturwäsche gesucht. Während für Eiweißstärke und Fettlösung sowie für die Faserbehandlung im Waschvorgang bereits Enzyme im technischen Einsatz sind, steht für die Waschmittelbleiche bisher kein enzymatisches Prinzip zur Verfügung.

In der WO 1/05239 wird der Einsatz verschiedener oxidativ wirkender Enzyme (Oxidasen und Peroxidasen) zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Peroxidasen sind bekanntermaßen in der Lage, verschiedene Pigmente (3-Hydroxyflavon und Betalain durch Meerrettichperoxidase, Carotin durch Peroxidase) zu "entfärbten".

Das Patent selbst beschreibt die Entfärbung (auch "bleaching" genannt) von aus der Wäsche abgelösten, in der Flotte vorliegenden Textilfarbstoffen (Umwandlung eines gefärbten Substrates in einen ungefärbten, oxidierten Stoff). Dabei soll das Enzym gegenüber z. B. Hypochlorit, das auch den Farbstoff auf oder in dem Gewebe angreift, den Vorteil haben, nur gelöst vorliegenden Farbstoff zu entfärben, wobei Wasserstoffperoxid oder eine entsprechende Vorstufe oder *in situ* generiertes Wasserstoffperoxid an der Katalyse der Entfärbung beteiligt sind. Die Enzymreaktion kann teilweise durch Zugabe von zusätzlichem oxidierbaren Enzymsubstrat, z. B. Metallionen wie MN⁺⁺, Halogenidionen wie Cl⁻ oder Br⁻ oder organische Phenole wie p-Hydroxyzimtsäure 2,4-Dichlorphenol, gesteigert werden. Hierbei wird die Bildung von kurzlebigen Radikalen oder von anderen oxidierten Zuständen des zugesetzten Substrats postuliert, die für die Bleiche oder eine andere Modifikation der gefärbten Substanz verantwortlich sind.

In den US 4 077 6768 wird die Verwendung von "iron porphin", "haemin chlorid" oder "iron phthalocyanine" oder Derivaten zusammen mit Wasserstoffperoxid zur Verhinderung des "Dye Transfers" beschrieben. Diese Stoffe werden aber bei einem Überschuß an Peroxid schnell zerstört, weshalb die Wasserstoffperoxid-Bildung kontrolliert ablaufen muß.

Aus WO/126119; WO 94/12620 und WO 94/12621 sind Verfahren bekannt, bei welchen die Aktivität der Peroxidase mittels sogenannter Enhancer-Substanzen gefordert werden.

Die Enhancer-Substanzen werden in WO 94/12620 anhand ihrer Halblebensdauer charakterisiert.

Gemäß WO 94/12621 sind Enhancer-Substanzen durch die Formel A=N—N=B charakterisiert, wobei A und B jeweils definierte cyclische Reste sind.

Gemäß WO 94/12620 sind Enhancer-Substanzen organische Chemikalien, die mindestens zwei aromatische Ringe enthalten, von denen zumindest einer mit jeweils definierten Resten substituiert ist.

Alle drei Anmeldungen betreffen "dye transfer inhibition" und den Einsatz der jeweiligen Enhancer-Substanzen zusammen mit Peroxidasen als Detergen-Additiv oder Detergent-Zusammensetzung im Waschmittelbereich.

Die Kombination dieser Enhancer-Substanzen sind auf Peroxidasen beschränkt, während die eigene Anmeldung PCT/EP94/01967 (DE P43 19 696.9) sich hauptsächlich auf Laccasen als Enzyme beschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Mehrkomponentenbleichsystem zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen zur Verfügung zu stellen, daß v. a. die eigentlichen Mediensubstanzen in ihrer Wirkung verstärkt oder *in situ*, d. h. während des Waschprozesses regeneriert.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das verbesserte Mehrkomponentenbleichsystem

- a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und
- b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und
- c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und

- d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenoether und/oder Olefine (Alkene) und
- e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators

umfaßt.

Es konnte überraschenderweise gefunden werden, daß bei Zusatz von Substanzen (Comediatoren) aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenoether und/oder Olefine (Alkene) zu den Mediatoren aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten zusammen mit den freien Aminen der jeweiligen Mediatoren und Oxidationskatalysatoren zum einen der Bleichvorgang erheblich verbessert, zum anderen der Mediatorverbrauch verringert werden kann.

Vorzugswise umfaßt das erfundungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Oxidationskatalysator.

Vorzugswise umfaßt das erfundungsgemäße Mehrkomponentensystem mindestens einen Comediator.

Als Oxidationskatalysatoren werden im erfundungsgemäßen Mehrkomponentensystem bevorzugt Enzyme

DE 44 45 088 A1

eingesetzt. Im Sinne der Erfindung umfaßt der Begriff Enzym auch enzymatisch aktive Proteine oder Peptide oder prosthetische Gruppen von Enzymen.

Als Enzym können im erfundungsgemäß Mehrkomponentensystem Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1. bis 5
1.97 gemäß Internationaler Enzym-Nomenklature, Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (Enzyme Nomenclature, Academic Press, Inc., 1992, S. 24 – 154) eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden Enzyme der im folgenden genannten Klassen eingesetzt:
Enzyme der Klasse 1.1, die alle Dehydrogenasen, die auf primäre, sekundäre Alkohole und Semiacetale wirken, umfassen und die als Akzeptoren NAD⁺ oder NADP⁺ (Subklasse 1.1.1), Cytochrome (1.1.2), Sauerstoff (O₂) (1.1.3), Disulfide (1.1.4), Chinone (1.1.5) oder die andere Akzeptoren haben (1.1.99).

Aus dieser Klasse sind besonders bevorzugt die Enzyme der Klasse 1.1.5 mit Chinonen als Akzeptoren und die 10 Enzyme der Klasse 1.1.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.

Insbesondere bevorzugt in dieser Klasse ist Cellobiose:quione-1-oxidoreduktase (1.1.5.1).

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.2. Diese Enzymklasse (1.1.5.1) umfaßt solche Enzyme, die 15 Aldehyde zu korrespondierenden Säuren oder Oxo-Gruppen oxidieren. Die Akzeptoren können NAD⁺, NADP⁺ (1.2.1), Cytochrome (1.2.2), Sauerstoff (1.2.3), Sulfide (1.2.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.2.5) oder andere Akzeptoren (1.2.99) sein.

Besonders bevorzugt sind hier die Enzyme der Gruppe (1.2.3) mit Sauerstoff als Akzeptor.
Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.3.

In dieser Klasse sind Enzyme zusammengefaßt, die auf CH – CH-Gruppen des Donors wirken.
Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.3.1) Cytochrome (1.3.2), Sauerstoff (1.3.3), Chinone 20 oder verwandte Verbindungen (1.3.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.3.7) oder andere Akzeptoren (1.3.99).

Hier sind ebenfalls die Enzyme der Klasse (1.3.3) mit Sauerstoff als Akzeptor und (1.3.5) mit Chinone etc. als Akzeptor besonders bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.4, die auf CH – NH₂-Gruppen des Donors wirken.
Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.4.1), Cytochrome (1.4.2), Sauerstoff (1.4.3), Disulfide 25 (1.4.4), Eisen-Schwefel-Proteine (1.4.7) oder andere Akzeptoren (1.4.99).

Besonders bevorzugt sind auch hier Enzyme der Klasse 1.4.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.
Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.5, die auf CH – NH-Gruppen des Donors wirken. Die entsprechenden Akzeptoren sind NAD⁺, NADP⁺ (1.5.1), Sauerstoff (1.5.3), Disulfide (1.5.4), Chinone (1.5.5) oder andere Akzeptoren (1.5.99).

Auch hier sind besonders bevorzugt Enzyme mit Sauerstoff (O₂) (1.5.3) und mit Chinonen (1.5.5) als Akzeptoren.

Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.6, die auf NADH oder NADPH wirken.
Die Akzeptoren sind hier NADP⁺ (1.6.1), Hämproteine (1.6.2), Disulfide (1.6.4), Chinone (1.6.5), NO₂-Gruppen (1.6.6) und ein Flavin (1.6.8) oder einige andere Akzeptoren (1.6.99).

Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.6.5 mit Chinonen als Akzeptoren.
Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.7, die auf andere NO₂-Verbindungen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Cytochrome (1.7.2), Sauerstoff (O₂) (1.7.3), Eisen-Schwefel-Proteine (1.7.7) oder andere (1.7.99) haben.

Hier sind besonders bevorzugt die Klasse 1.7.3 mit Sauerstoff als Akzeptor.
Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.8, die auf Schwefelgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren NAD⁺, NADP⁺ (1.8.1), Cytochrome (1.8.2), Sauerstoff (O₂) (1.8.3), Disulfide (1.8.4), Chinone (1.8.5), Eisen-Schwefel-Proteine (1.8.7) oder andere (1.8.99) haben.

Besonders bevorzugt ist die Klasse 1.8.3 mit Sauerstoff (O₂) und (1.8.5) mit Chinonen als Akzeptoren.
Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.9, die auf Hämgruppen als Donatoren wirken und als Akzeptoren Sauerstoff (O₂) (1.9.3), NO₂-Verbindungen (1.9.6) und andere (1.9.99) haben.

Besonders bevorzugt ist hier die Gruppe 1.9.3 mit Sauerstoff (O₂) als Akzeptor (Cytochromoxidasen).
Weiterhin bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.12, die auf Wasserstoff als Donator wirken. Die Akzeptoren sind NAD⁺ oder NADP⁺ (1.12.1) oder andere (1.12.99).

Des weiteren bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.13 und 1.14 (Oxygenasen).
Weiterhin sind bevorzugte Enzyme die der Klasse 1.15, die auf Superoxid-Radikale als Akzeptoren wirken.

Besonders bevorzugt ist hier die Superoxid-Dismutase (1.15.1.1).
Weiterhin sind bevorzugt Enzyme der Klasse 1.16.

Als Akzeptoren wirken NAD⁺ oder NADP⁺ (1.16.1) oder Sauerstoff (O₂) (1.16.3).
Besonders bevorzugt sind hier Enzyme der Klasse 1.16.3.1 (Ferroxidase, z. B. Ceruloplasmin).

Weiterhin bevorzugte Enzyme sind diejenigen, die der Gruppe 1.17 (Wirkung auf CH₂-Gruppen, die zu –CHOH – oxidiert werden), 1.18 (Wirkung auf reduziertes Ferredoxin als Donor), 1.19 (Wirkung auf reduziertes Flavodoxin als Donor) und 1.97 (andere Oxidoreduktasen) angehören.

Weiterhin besonders bevorzugt sind die Enzyme 1.11, die auf ein Peroxid als Akzeptor wirken. Diese einzige Subklasse (1.11.1) enthält die Peroxidasen.

Besonders bevorzugt sind hier die Cytochrom-C-Peroxidasen (1.11.1.5), Catalase (1.11.1.6), die Peroxydase (1.11.1.6), die Iodid-Peroxidase (1.11.1.8), die Glutathione-Peroxidase (1.11.1.9), die Chlorid-Peroxidase (1.11.1.10), die L-Ascorbat-Peroxidase (1.11.1.11), die Phospholipid-Hydroperoxid-Glutathione-Peroxiase (1.11.1.12), die Mangan-Peroxidase (1.12.1.13), die Diarylpropan-Peroxidase (Ligninase, Lignin-Peroxidase).

Ganz besonders bevorzugt sind Enzyme der Klasse 1.10, die auf Biphenole und verwandten Verbindungen 65 wirken. Sie katalysieren die Oxidation von Biphenolen und Ascorbaten. Als Akzeptoren fungieren NAD⁺, NADP⁺ (1.10.1.), Cytochrome (1.10.2), Sauerstoff (1.10.3) oder andere (1.10.99).

Von diesen wiederum sind Enzyme der Klasse 1.10.3 mit Sauerstoff (O₂) als Akzeptor besonders bevorzugt.

Von den Enzymen dieser Klasse sind die Enzyme Catechol Oxidase (Tyrosinase) (1.10.3.1), L-Ascorbate Oxidase (1.10.3.3), O-Aminophenol Oxidase (1.10.3.4) und Laccase (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase), (1.10.3.2) bevorzugt, wobei die Laccasen (Benzoldiol: Oxigen Oxidoreduktase) (1.10.3.2.) insbesondere bevorzugt sind.

Diese Enzyme sind käuflich erhältlich oder lassen sich nach Standardverfahren gewinnen. Als Organismen zur Produktion der Enzyme kommen beispielsweise Pflanzen, tierische Zellen, Bakterien und Pilze in Betracht. Grundsätzlich können sowohl natürlich vorkommende als auch gentechnisch veränderte Organismen Enzymproduzenten sein. Ebenso sind Teile von einzelligen oder mehrzelligen Organismen als Enzymprodukte denkbar, vor allem Zellkulturen.

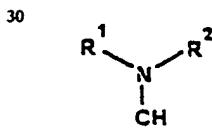
Für die insbesondere bevorzugten Enzyme, wie die aus der Gruppe 1.11.1 vor allem aber 1.10.3 und insbesondere zur Produktion von Laccasen werden beispielsweise Weißfäulepilze wie Pleurotus, Phlebia und Trametes verwendet.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt mindestens ein Oxidationsmittel. Als Oxidationsmittel können beispielsweise Luft, Sauerstoff, Ozon, H₂O₂ organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxidbenzosäure, Perchlorsäure, Perborate, Peracetat, Persulfate, Peroxide oder Sauerstoffspezies und deren Radikale wie OH, OOH, Singuletsauerstoff, Superoxid (O₂⁻), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O₂⁺), Dioxrane, Dioxitane oder Fremy Radikale eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden solche Oxidationsmittel eingesetzt, die entweder durch die entsprechenden Oxidoreduktasen generiert werden können, z. B. Dioxiran aus Laccasen plus Carbonylen oder die chemisch den Mediator regenerieren können (z. B. Caro'sche Säure + Benztriazol ergibt Hydroxybenztriazol) oder diesen direkt umsetzen können.

Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem umfaßt als Mediator (Komponente C) vorzugsweise mindestens eine Verbindung, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N-Dioxi-Funktion enthält und/oder eine der im folgenden genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV oder V, wobei die Verbindungen der Formeln II, III, IV und V bevorzugt, die Verbindungen der Formel III und IV und V besonders bevorzugt und Verbindungen der Formel IV und V insbesondere bevorzugt sind.

Hydroxylamine: (offenkettig oder cyclisch, aliphatisch oder aromatisch, heterocyclisch) der allgemeinen Formel I



I

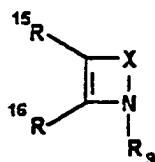
40 wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten R¹ und R², die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, C₁—C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁—C₅-alkyl, phenyl-, aryl-, deren C₁—C₁₂-alkyl-, carbonyl-C₁—C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R³ substituiert sein können und wobei der Rest R³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₄-alkyl-, phenyl-, sulfonyo-, deren Ester und Salze, sulfamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonoxy- und deren Salze und Ester, wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R³ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, C₁—C₃-alkyl-, C₁—C₃-alkoxy- substituiert sein können
 45 und wobei die Reste R¹ und R² gemeinsam eine Gruppe —B— bilden können und —B— dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: (—CHR⁴)_n, (—CR⁴=CH—)_m und wobei R⁴ ein Substituent ist, der wie R³ definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

Beispiele

55 Hydroxylamine

- N,N-Dipropylhydroxylamin
- N,N-Diisopropylhydroxylamin
- N-Hydroxyipyrrolidin
- 60 N-Hydroxypiperidin
- N-Hydroxyhexahydroazepin
- N,N-Dibenzylhydroxylamin
- Phenylhydroxylamin
- 3-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure
- 65 2-Hydroxylamino-3-phenylpropionsäure
- N-Sulfomethylhydroxylamin

Verbindungen der allgemeinen Formel II sind:



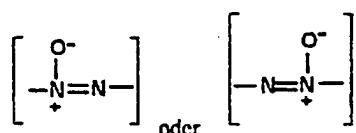
5

II

10

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-\text{N}=\text{N}-)$, $(-\text{N}=\text{CR}_{10}-)_p$, $(-\text{CR}_{10}=\text{N}-)_p$, $(-\text{CR}_{11}=\text{CR}_{12}-)_p$

15



20

und p gleich 1 oder 2 ist,

wobei die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1-C_{12} -alkyl, C_1-C_6 -alkoxy, carbonyl- C_1-C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1-C_3 -alkyl, C_1-C_3 -alkoxy substituiert sein können,

25

und wobei die Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe $-\text{G}-$ bilden können und $-\text{G}-$ dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{CR}^7=\text{CR}^8-)$ oder $(-\text{CR}^8=\text{CR}^7-\text{CR}^6=\text{CR}^5-)$.

30

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C_1-C_{12} -alkyl, C_1-C_6 -alkoxy, carbonyl- C_1-C_6 -alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C_1-C_3 -alkyl, C_1-C_3 -alkoxy substituiert sein können

35

und wobei die C_1-C_{12} -alkyl-, C_1-C_6 -alkyloxy-, carbonyl- C_1-C_6 -alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1-C_{12} -alkyl, C_1-C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1-C_6 -alkyl, phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze

40

und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R^{18} unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R^{19} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C_1-C_{12} -alkyl, C_1-C_6 -alkyloxy, carbonyl- C_1-C_6 -alkyl, phenyl, aryl.

45

Beispiele

1-Hydroxy-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure
1-Phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

50

5-Chlor-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
5-Methyl-1-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
4-(2,2-Dimethylpropanoyl)-1-hydroxy-1H-1,2,3-triazol

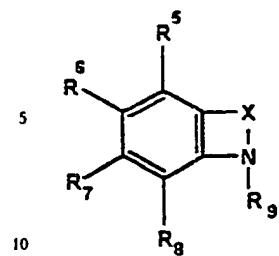
55

4-Hydroxy-2-phenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
2,4,5-Triphenyl-2H-1,2,3-triazol-1-oxid
1-Benzyl-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
1-Benzyl-4-chlor-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
1-Benzyl-4-brom-1H-1,2,3-triazol-3-oxid
1-Benzyl-4-methoxy-1H-1,2,3-triazol-3-oxid

60

Verbindungen der allgemeinen Struktur III sind:

65

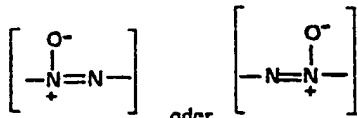


III

15

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-\text{N}=\text{N}-)$, $(-\text{N}=\text{CR}_{10}-)_p$, $(-\text{CR}_{10}=\text{N}-)_p$,
 $(-\text{CR}_{11}=\text{CR}_{12}-)_p$

20



25

und p gleich 1 oder 2 ist.

Die Reste R⁵ bis R¹² können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁—C₃-alkyl, C₁—C₃-alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁—C₁₂-alkyl-, C₁—C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁—C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C₁—C₆-alkyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹³ substituiert sein können und wobei der Rest R¹³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und deren Ester und Salze und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹³ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁴ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁴ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl.

Beispiele

45

1-Hydroxy-benzimidazole

50

- 1-Hydroxybenzimidazol-2-carbonsäure
- 1-Hydroxybenzimidazol
- 2-Methyl-1-hydroxybenzimidazol
- 2-Phenyl-1-hydroxybenzimidazol

1-Hydroxyindole

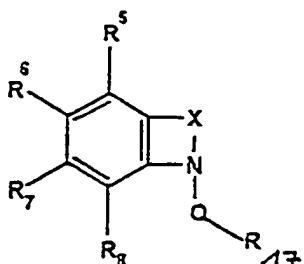
55

2-Phenyl-1-hydroxyindol

Substanzen der allgemeinen Formel IV sind:

60

65



IV

15

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-\text{N}=\text{N}-)$, $(-\text{N}=\text{CR}^{10}-)_m$, $(-\text{CR}^{10}=\text{N}-)_m$,
 $(-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{12}-)_m$

20



25

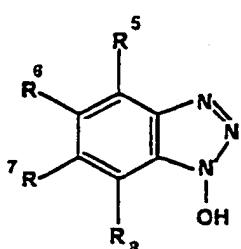
und m gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste R⁵ bis R⁸ und R¹⁰ bis R¹² gilt das oben gesagte.

R¹⁷ kann sein: Wasserstoff, C₁–C₁₀-alkyl, C₁–C₁₀-Carbonyl, deren C₁–C₁₀-alkyl und C₁–C₁₀-carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R¹⁸, der wie R³ definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

30

Von den Substanzen der Formel IV sind insbesondere Derivate des 1-Hydroxybenzotriazols und des tautomen Benzotriazol-1-oxides sowie deren Ester und Salze bevorzugt (Verbindungen der Formel V)



V

Die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁–C₁₂-alkyl, C₁–C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁–C₆-alkyl, phenyl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonooxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁–C₃-alkyl, C₁–C₃-alkoxy substituiert sein können

50

und wobei die C₁–C₁₂-alkyl-, C₁–C₆-alkyloxy-, carbonyl-C₁–C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁–C₁₂-alkyl, C₁–C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁–C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfeno, sulfino sowie deren Ester und Salze

55

und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁–C₁₂-alkyl, C₁–C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁–C₆-alkyl, phenyl, aryl.

60

65

Beispiele

1H-Hydroxybenzotriazole

1-Hydroxybenzotriazol
 1-Hydroxybenzotriazol, Natriumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Kaliumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Lithiumsalz
 5 1-Hydroxybenzotriazol, Ammoniumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Calciumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol, Magnesiumsalz
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-6-sulfonsäure, Mononatriumsalz
 10 1-Hydroxybenzotriazol-6-carbonsäure
 1-Hydroxybenzotriazol-6-N-phenylcarboxamid
 5-Ethoxy-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 2,3-Bis-(4-ethoxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 15 2,3-Bis-(2-brom-4-methyl-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 2,3-Bis-(4-brom-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 2,3-Bis-(4-carboxy-phenyl)-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Bis-(trifluormethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 5-Brom-1-hydroxybenzotriazol
 20 6-Brom-1-hydroxybenzotriazol
 4-Brom-7-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Brom-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Brom-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Brom-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 25 6-Chlor-5-isopropyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Chlor-6-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-7-methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 30 5-Chlor-1-hydroxybenzotriazol-1-hydroxybenzotriazol
 6-Chlor-1-hydroxybenzotriazol-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-5-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Chlor-4-methyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Chlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 35 6-Chlor-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 7-Chlor-1-hydroxybenzotriazol
 6-Diacetylamo-1-hydroxybenzotriazol
 2,3-Dibenzyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dibrom-1-hydroxybenzotriazol
 40 4,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,5-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 4,7-Dichlor-1-hydroxybenzotriazol
 5,7-Dichlor-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 45 5,6-Dimethoxy-1-hydroxybenzotriazol
 2,3-Di-[2]naphthyl-4,6-dinitro-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dinitro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dinitro-2,3-diphenyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 4,6-Dinitro-2,3-di-p-totolyl-2,3-dihydro-1-hydroxybenzotriazol
 50 5-Hydrazino-7-methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5,6-Dimethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methyl-1-hydroxybenzotriazol
 55 5-(1-Methylethyl)-1-hydroxybenzotriazol
 4-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methyl-4-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 5-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
 6-Methoxy-1-hydroxybenzotriazol
 60 7-Methyl-6-nitro-1-hydroxybenzotriazol
 4-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Nitro-1-hydroxybenzotriazol
 6-Nitro-4-phenyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Phenylmethyl-1-hydroxybenzotriazol
 65 4-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 5-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 6-Trifluormethyl-1-hydroxybenzotriazol
 4,5,6,7-Tetrachlor-1-hydroxybenzotriazol

DE 44 45 088 A1

| | | |
|--|----|----|
| 4,5,6,7-Tetrafluor-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-Tetrafluorethyl-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 4,5,6-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 4,6,7-Trichlor-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-Sulfamido-1-hydroxybenzotriazol | 5 | |
| 6-N,N-Diethyl-sulfamido-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-N-Methylsulfamido-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-(5,6,7,8-tetrahydroimidazo-[1,5-a]-pyridin-5-yl)-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-(Phenyl-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol | 10 | |
| 6-[(5-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-[(4-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-[(2-methyl-1H-imidazo-1-yl)-phenylmethyl]-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 6-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol | | |
| 5-(1H-Imidazol-1-yl-phenylmethyl)-1-hydroxybenzotriazol | 15 | |
| 6-[1-(1H-Imidazol-1-yl)-ethyl]-1-hydroxybenzotriazol-monohydrochlorid | | |
| 3H-Benzotriazol-1-Oxide | | |
| 3H-Benzotriazol-1-oxid | | 20 |
| 6-Acetyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Ethoxy-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 4-Ethyl-7-methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Amino-3,5-dimethyl-3H-benzotriazol-1-oxid | 25 | |
| 6-Amino-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Brom-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 4-Brom-7-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Brom-4-chlor-6-nitro-4H-benzotriazol-1-oxid | 30 | |
| 4-Brom-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Brom-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Chlor-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 4-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | 35 | |
| 4,6-Dibrom-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 4,6-Dibrom-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 4,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 4,7-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5,6-Dichlor-3H-benzotriazol-1-oxid | 40 | |
| 4,6-Dichlor-3-methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5,7-Dichlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 3,6-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 3,5-Dimethyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 3-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | 45 | |
| 5-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Methyl-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Methyl-4-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 7-Methyl-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Chlor-6-nitro-3H-benzotriazol-1-oxid | 50 | |
| 2H-Benzotriazol-1-oxide | | |
| 2-(4-Acetoxy-phenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Acetylamino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid | 55 | |
| 2-(4-Ethyl-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 2-(3-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 2-(4-Aminophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Amino-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Brom-4-chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid | 60 | |
| 2-(4-Bromophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 6-Brom-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 2-(4-Bromophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 2-(4-Bromophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid | 65 | |
| 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Chlor-2-(3-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |
| 5-Chlor-2-(2-chlorphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid | | |

5-Chlor-2-(3-chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2,4-dibromophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2,5-dimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(4-nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-6-nitro-2-phenyl-2H-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-(4-Chlor-3-nitro-phenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlor-4-nitro-phenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlor-3-nitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Chlor-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-(4-Chlorophenylazo)-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-[N'-(3-Chlorophenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[4-[N'-(4-Chlorophenyl)-hydrazino]-3-nitrophenyl]-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2-Chlorophenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorophenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorophenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Chlorophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Chlorophenyl)-6-picrylazo-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Chlor-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dibrom-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dichlor-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,5-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dichlor-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,7-Dimethyl-6-nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,5-Dimethylphenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,5-Dimethylphenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-[3-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-[4-nitro-4-(N'-phenylhydrazino)-phenyl]-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dinitrophenyl)-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(2,4-Dinitrophenyl)-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4,6-Dinitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Methoxyphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 5-Methyl-6-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-4-nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Methyl-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-m-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Methyl-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[1]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-4,6-dinitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[1]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-[2]Naphthyl-6-nitro-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-(3-Nitrophenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 4-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-o-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-p-tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 6-Nitro-2-(2,4,5-trimethylphenyl)-2H-benzotriazol-1-oxid

DE 44 45 088 A1

2-Phenyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-o-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid
 2-p-Tolyl-2H-benzotriazol-1-oxid

Weiterhin bevorzugt sind Heterocyclen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxy-, N,N-Dioxy-Funktion oder ein weiteres Heteroatom, wie O, S, Se, Te enthalten, wie:

Aziridine, Diaziridine, Pyrrole, Dihydropyrrole, Tetrahydropyrrole, Pyrazole, Dihydropyrazole, Tetrahydropyrazole, Imidazole, Dihydroimidazole, Tetrahydroimidazole, Dihydroimidazole, 1,2,3-Triazole, 1,2,4-Triazole, Tetraazole, Pentazole, Piperidine, Pyridine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Piperazine, 1,2,3-Triazine, 1,2,4-Triazine, 1,2,3-Triazine, Tetrazine, Azepine, Oxazole, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole, Morpholine, und deren Benzokondensierte Derivate wie: Indole, Isoindole, Indolizine, Indazole, Benzimidazole, Benztriazole, Chinoline, Isochinoline, Phthalazine, Chinazoline, Chinoxaline, Phenazine, Benzazepine, Benzothiazole, Benzoxazole.

Ebenso bevorzugt sind kondensierte N-Heterocyclen wie Triazolo- und Tetrazoloverbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, N,N-Dioxi-Funktion und neben N ein weiteres Heteroatom wie O, S, Se, Te enthalten können.

| | |
|--------------------------------------|----|
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline | 20 |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine | 25 |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline | |
| [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine | 30 |
| [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline | |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine | 35 |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin | 40 |
| [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline | 45 |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin | 50 |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin | 55 |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin | 60 |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin | |
| Tetrazolo[1,5-a]pyridine | |
| Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline | |
| Tetrazolo[1,5-a]quinoline | |
| Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline | |
| Tetrazolo[1,5-b]pyridazine | 65 |
| Tetrazolo[1,5-b]cinnoline | |
| Tetrazolo[5,1-a]phthalazine | |

Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine
 Tetrazolo[1,5-a]quinazoline
 Tetrazolo[1,5-c]quinazoline
 5 Tetrazolo[1,5-a]pyrazine
 Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline
 Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine
 Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine
 10 Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine

Sonstige

Chinolin-N-oxid
 Isochinolin-N-oxid
 15 N-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin
 β -(N-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolino)-propionsäure
 1,3-Dihydroxy-2N-benzylimido-benzimidazolin

20 Das erfindungsgemäße Mehrkomponentensystem (d) umfaßt beispielsweise aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole wie z. B.

2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 25 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 Ethylenglykolmonophenylether
 2-Hydroxybenzylalkohol
 30 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
 35 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol

Olefine (Alkene) z. B.

40 2-Allylphenol
 2-Allyl-6-methylphenol
 Allylbenzol
 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
 45 p-Methoxystyrol
 1-Allylimidazol
 1-Vinylimidazol
 Styrol
 Stilben
 50 Allylphenylether
 Zimtsäurebenzylester
 Zimtsäuremethylester
 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
 1,2,4-Trivinylcyclohexan
 55 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
 4-tert-Butylbenzoësäurevinylester
 Squalen
 Benzoinallether
 Cyclohexen
 60 Dihydropyran
 N-Benzylzimtsäureanilid

Mit Vorzug Phenolether wie z. B.

65 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol

DE 44 45 088 A1

| | |
|--------------------------------------|----|
| Homovanillylalkohol | |
| 4-Hydroxybenzylalkohol | |
| 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol | |
| 2-Methoxybenzylalkohol | |
| 2,5-Dimethoxybenzylalkohol | 5 |
| 3,4-Dimethoxybenzylamin | |
| 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid | |
| Veratrylalkohol | |
| Coniferylalkohol | |
| Veratrol | 10 |
| Anisol | |

Mit Vorzug Carbonylverbindungen wie z. B.

| | |
|--|----|
| 4-Aminobenzophenon | 15 |
| 4-Acetylbenzophenon | |
| Benzophenon | |
| Benzil | |
| Benzophenonhydrazon | |
| 3,4-Dimethoxybenzaldehyd | 20 |
| 3,4-Dimethoxybenzoësäure | |
| 3,4-Dimethoxybenzophenon | |
| 4-Dimethylaminobenzaldehyd | |
| 4-Acetylbenzylhydrazon | |
| Benzophenon-4-carbonsäure | 25 |
| Benzoylacetone | |
| Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon | |
| Benzoin | |
| Benzoinoxim | |
| N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin | 30 |
| 2-Amino-5-chlor-benzophenon | |
| 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd | |
| 4-Methoxybenzaldehyd | |
| Anthracinon-2-sulfonsäure | |
| 4-Methylaminobenzaldehyd | 35 |
| Benzaldehyd | |
| Benzophenon-2-carbonsäure | |
| 3,3'4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid | |
| (S)(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon | |
| Benzylphenylessigsäureanilid | 40 |
| N-Benzylbenzanilid | |
| 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon | |
| 4,4'-Bis-(diacetylamino)-benzophenon | |
| 2-Chlorbenzophenon | |
| 4,4'-Dihydroxybenzophenon | 45 |
| 2,4-Dihydroxybenzophenon | |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehydhydrazin | |
| 4-Hydroxybenzophenon | |
| 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon | |
| 4-Methoxybenzophenon | 50 |
| 3,4-Dihydroxybenzophenon | |
| p-Anissäure | |
| p-Anisaldehyd | |
| 3,4-Dihydroxybenzaldehyd | |
| 3,4-Dihydroxybenzoësäure | 55 |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd | |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoësäure | |
| 4-Hydroxybenzaldehyd | |
| Salicylaldehyd | |
| Vanillin | 60 |
| Vanillinsäure | |

Durch den Zusatz der unter d) und e) genannten Verbindungen des Mehrkomponentensystems erfolgt eine Reaktionsvermittlung in Kaskadenform oder ein Recycling der eigentlichen Mediatorverbindungen *in situ* d. h. während der Reaktion und führt überraschenderweise zu einer wesentlichen Verbesserung der Bleichreaktion.

Die unter a), b), c), d), e) aufgeführten Substanzen des Mehrkomponentenbleichsystems werden vorzugsweise im Verhältnis 2 : 0,2 : 10 : 0,2 : 0,2 eingesetzt, wobei jede Komponente des Systems mit 2 bis 10 multipliziert werden kann.

DE 44 45 088 A1

Zusätzlich kann das Bleichsystem phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolische Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthalten.

Neben den oben erfindungsmäßig genannten Oxidationsmitteln sind besonders bevorzugt Luft, Sauerstoff, H₂O₂, organische Peroxide, Natriumperborat und/oder Natriumpercarbonat.

5 Sauerstoff kann auch durch H₂O₂ + KATALASE o. ä. Systeme oder H₂O₂ aus GOD + Glucose o. ä. Systeme "in situ" generiert werden.

Bevorzugt wird ferner ein kationenbildendes, Metallsalze enthaltendes Mehrkomponentenbleichsystem. Als Kationen sollen Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ti³⁺, Cer⁴⁺, Mg²⁺ und Al³⁺ verwendet werden.

10 Ferner kann das Bleichsystem zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthalten. Als Polysaccharide kommen Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide in Betracht. Als Proteine sind Gelantine, Albumin u. a. einsetzbar.

15 Hinzukommen können Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, PEG, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane.

Verwendung finden kann das erfindungsgemäße Mehrkomponentenbleichsystem in Kombination mit an sich bekannten waschaktiven Waschmitteladditiven.

Das Bleichsystem entfaltet seine Wirkung in einem pH-Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 und bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise 20° bis 40°C.

20 Beispiel 1

Einfluß des Laccase/Mediatorsystems auf (BC2) kaffeebeschmutzten Standardbaumwollappen.

Beispiel: In 100 ml Waschlösung (in 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stoffflappen (5 × 5 cm) bei 40°C für 25 40 min unter Reziprok-Schütteln (120 cpm) inkubiert.

Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14° dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus Coriolus versicolor/100 ml, als Mediatordosage wird 200 mg Hydroxybenzotriazol/100 ml eingesetzt.

30 Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3 × aufgefüllt und abgegossen.
Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu einem kommerziellen Flüssigwaschmittel (ohne Bleichsystem) und einem Vollwaschmittel (mit Bleichmittel).

Beispiel 2

35 Einfluß des Laccase Mediator Systems auf (BC3) teebeschmutztem Standardwollappen.

In 100 ml Waschlösung (im 300 ml Erlenmeyerkolben) wird je ein Stoffflappen (5 × 5 cm) bei 40°C für 40 min unter Reziproschütteln 120 rpm inkubiert.

40 Vor Inkubationsbeginn wird die Waschlösung einer zehnminütigen Temperaturanpassung unterzogen. Die Waschlösung wird mit STW (Standard Tap Water) bei 14° dH. angesetzt. Als Enzymdosage werden 200.000 IU Laccase aus Coriolus versicolor/100 ml und als Mediatordosage 200 mg Hydrobenzotriazol/100 ml zugesetzt.
Nach Abgießen der "Waschlauge" wird mit kaltem, starkem Wasserstrahl 3 × aufgefüllt und abgegossen.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

45 Beispiel 3

Es wurde ein Versuch entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Als Mediator diente Acetoxybenzotriazol.
Das Ergebnis ist Tabelle 3 zu entnehmen.

50

55

60

65

DE 44 45 088 A1

Tabelle 3

| | PH | Weißegrad | Helligkeitsgrad |
|---------------------|------------|-------------|-----------------|
| STW Nullwert | 4,5 | 2,55 | 2,3 |

| | | | |
|------------------------|-------------|------------|-------------|
| Vollwaschmittel | 10,1 | 8,9 | 6,15 |
|------------------------|-------------|------------|-------------|

| | | | |
|-----------------------------------|------------|----------|------------|
| STW + Enzym + Mediator | 4,5 | 5 | 6,1 |
|-----------------------------------|------------|----------|------------|

| | | | |
|--|------------|-------------|-------------|
| Flüssigwasch- mittel | 4,5 | 3,85 | 3,75 |
| Flüssigwaschmit- tel + Enzym + Mediator | 4,5 | 6,2 | 6,7 |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

| | pH | BC2 Weiße % △ | BC2 Helligkeit% |
|---------------------------------------|------|------------------|-----------------|
| STW (0 Wert) | 4,5 | 2,55 | 2,3 |
| Vollwaschmittel | 10,1 | 8,9 | 6,15 |
| STW + Enzym + Mediator | 4,5 | 4,9 | 5,8 |
| Flüssigwaschmittel | 4,5 | 3,85 | 3,75 |
| Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator | 4,5 | 6,15 | 6,6 |

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

| | pH | BC3 Weiß% | BC3 Helligkeit% | |
|--|-------------|--------------|-----------------|----|
| STW (0 Wert) | 4,5 | 2,7 | 2,5 | 10 |
| Vollwaschmittel | 10,1 | 8,95 | 8,6 | 15 |
| STW + Enzym + Mediator | 4,5 | (4,2) | (4,7) | 20 |
| Flüssigwaschmittel | 4,5 | 4,7 | 4,7 | 25 |
| Flüssigwaschmittel + Enzym + Mediator | 4,5 | 5,5 | 5,95 | 30 |

Patentansprüche

1. Mehrkomponentenbleichsystem aus Oxidoreduktasen, Oxidationsmitteln, Mediatoren und Mediator-verstärkenden oder recyclierenden Verbindungen zur Verwendung mit waschaktiven Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß

- a. ggf. mindestens einen Oxidationskatalysator und
- b. mindestens ein geeignetes Oxidationsmittel und
- c. mindestens einen Mediator auswählt aus der Gruppe der Hydroxylamine, Hydroxylaminderivate, Hydroxamsäuren, Hydroxamsäurederivate, der aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Verbindungen, die mindestens eine N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi-, oder N,N'-Dioxi-Funktion enthalten und
- d. ggf. mindestens einen Comediator aus der Gruppe der arylsubstituierten Alkohole, Carbonylverbindungen, aliphatische Ether, Phenoether und/oder Olefine (Alkene) und
- e. eine geringe Menge mindestens eines freien Amins eines jeweils eingesetzten Mediators umfaßt.

2. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu diesen Stoffen phenolische Verbindungen und/oder nicht-phenolischen Verbindungen mit einem oder mehreren Benzolkernen enthält.

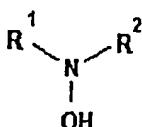
3. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Oxidationskatalysator eingesetzt wird. Vorzugsweise Oxidoreduktasen der Klassen 1.1.1 – 1.97.

4. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidoreduktasen, welche Sauerstoff, Peroxide oder Chinone als Elektronenakzeptor verwenden, eingesetzt werden.

5. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidoreduktase Laccase (1.10.3.2.) eingesetzt wird.

6. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als NO- NOH- oder H-NR-OH-haltige aliphatische, cycloaliphatische, heterocyclische oder aromatische Verbindungen N-Hydroxy-, Oxim-, N-Oxi und N,N'-Dioxi-Verbindungen, Hydroxamsäurederivate in Ein- oder Mehrkomponentensystemen eingesetzt werden.

7. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen Hydroxylamine der allgemeinen Formel I eingesetzt werden;



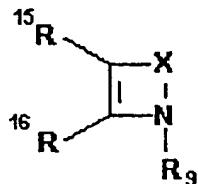
I

10

wobei in der allgemeinen Formel I die Substituenten R^1 und R^2 , die gleich oder ungleich sein können, unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$, phenyl-, aryl-, deren $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$, phenyl-, aryl-unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R^3 substituiert sein können und wobei der Rest R^3 eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy-, formyl-, carboxy- sowie Salze und Ester davon, amino-, nitro-, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyloxy}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$, phenyl-, sulfono-, deren Ester und Salze, sulamoyl-, carbamoyl-, phospho-, phosphono-, phosphonoxy- und deren Salze und Ester wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen des Restes R^3 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy-, $\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkoxy}$ -substituiert sein können und wobei die Reste R^1 und R^2 gemeinsam eine Gruppe $-\text{B}-$ bilden können und $-\text{B}-$ dabei eine der folgenden Gruppen darstellt: $(-\text{CHR}^4)_n$, $(-\text{CR}^4=\text{CH}-)_m$ und wobei R^4 ein Substituent ist der wie R^3 definiert ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt.

25

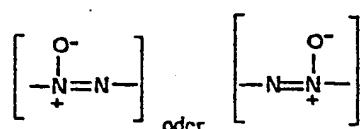
8. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-NOH- oder H-NR-OH- haltige Verbindungen Substanzen der allgemeinen Formel II eingesetzt werden



Formel II

40

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-\text{N}=\text{N}-)$, $(-\text{N}=\text{CR}_{10}-)_p$, $(-\text{CR}_{10}=\text{N}-)_p$, $(-\text{CR}_{11}=\text{CR}_{12}-)_p$



50

und p gleich 1 oder 2 ist, wobei die Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} gleich oder ungleich sein können und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen können: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyloxy}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^9 bis R^{12} , R^{15} und R^{16} weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, $\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkoxy}$ substituiert sein können, und wobei die Reste R^{15} und R^{16} eine gemeinsame Gruppe $-\text{G}-$ bilden können und $-\text{G}-$ dabei eine der folgenden Gruppen repräsentiert: $(-\text{CR}^5=\text{CR}^6-\text{CR}^7=\text{CR}^8-)$ oder $(-\text{CR}^8=\text{CR}^7-\text{CR}^6=\text{CR}^5-)$.

55

Die Reste R^5 bis R^8 können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyloxy}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, $\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_3\text{-alkoxy}$ substituiert sein können

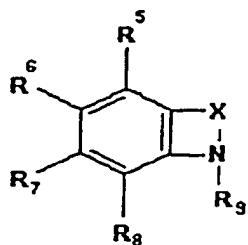
60

und wobei die $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyloxy}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R^5 bis R^8 unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R^{18} substituiert sein können und wobei der Rest R^{18} eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, $\text{C}_1-\text{C}_{12}\text{-alkyl}$, $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyloxy}$, carbonyl- $\text{C}_1-\text{C}_6\text{-alkyl}$,

65

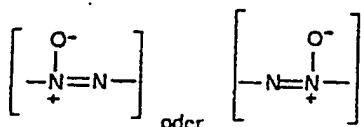
DE 44 45 088 A1

phenyl, aryl, sowie deren Ester und Salze
und wobei die carbamoyl, sulfamoyl, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können
und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl.
9. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H—NR—OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt werden;



Formel III

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht:
(—N=N—), (—N=CR₁₀—), (—CR₁₀=N—)_p, (—CR₁₁=CR₁₂—)_p



und p gleich 1 oder 2 ist.

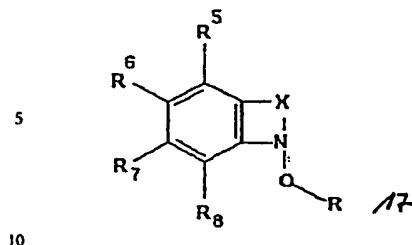
Die Reste R⁵ bis R¹² können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und deren amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁—C₃-alkyl, C₁—C₃-alkoxy substituiert sein können
und wobei die C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkoxy-, carbonyl-C₁—C₆-alkyl-, phenyl-, aryl-, aryl-C₁—C₆-alkyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R¹² unsubstituiert oder weiterhin ein oder mehrfach mit dem Rest R¹³ substituiert sein können

und wobei der Rest R¹³ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfino und Ester

und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen der Restes R¹³ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁴ substituiert sein können

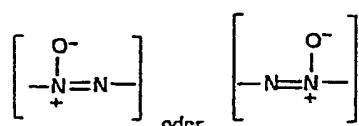
und wobei der Rest R¹⁴ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl.

10. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H—NR—OH-haltige Verbindungen, Verbindungen der allgemeinen Formel IV eingesetzt werden,



Formel IV

wobei X für eine der folgenden Gruppen steht: $(-N=N-)$, $(-N=CR^{10}-)_p$, $(-CR^{10}=N-)_p$, $(-CR^{11}=CR^{12}-)_p$.

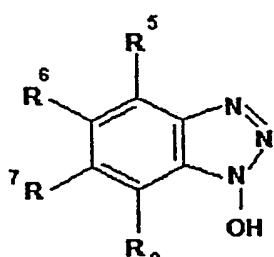


und p gleich 1 oder 2 ist.

Für die Reste R^5 bis R^8 und R^{10} bis R^{12} gilt das oben gesagte.

Für die Reste R¹ bis R⁴ und R⁸ bis R¹⁰ gilt das obige geltende. R¹⁷ kann sein: Wasserstoff, C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-Carbonyl, deren C₁-C₁₀-alkyl und C₁-C₁₀-carbonyl unsubstituiert oder mit einem Rest R¹⁸, der wie R³ definiert ist, ein- oder mehrfach substituiert sein können.

11. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H-NR-OH-haltige Verbindungen 1-Hydroxybenzotriazol und des tautomeren Benzotriazol-1-oxides, sowie deren Ester und Salze nach folgender Formel V eingesetzt werden:



(Formel V):

50 Die Reste R⁵ bis R⁸ können gleich oder ungleich sein und unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen darstellen: Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, formyl, carboxy sowie Salze und Ester davon, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, sulfono Ester und Salze davon, sulfamoyl, carbamoyl, phospho, phosphono, phosphonoxy und deren Salze und Ester und wobei die amino-, carbamoyl- und sulfamoyl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ weiterhin unsubstituiert oder ein- oder zweifach mit hydroxy, C₁—C₃-alkyl, C₁—C₃-alkoxy substituiert sein können und wobei die C₁—C₁₂-alkyl-, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl-, aryl-Gruppen der Reste R⁵ bis R⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder mehrfach mit dem Rest R¹⁸ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁸ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Halogen, hydroxy, formyl, carboxy sowie deren Salze und Ester, amino, nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl, sulfono, sulfeno, sulfino und Ester und wobei die carbamoyl-, sulfamoyl-, amino-Gruppen des Restes R¹⁸ unsubstituiert oder weiterhin ein- oder zweifach mit dem Rest R¹⁹ substituiert sein können und wobei der Rest R¹⁹ eine der folgenden Gruppen darstellen kann: Wasserstoff, Hydroxy, Formyl, Carboxy sowie deren Salze und Ester, Amino, Nitro, C₁—C₁₂-alkyl, C₁—C₆-alkyloxy, carbonyl-C₁—C₆-alkyl, phenyl, aryl.
55 12. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H—NR—OH-haltige Verbindungen solche von Azolen eingesetzt werden.
60 13. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als NO-, NOH- oder H—NR—OH-haltige Verbindungen solche von kondensierten Heterocyclen, die eine Triazolo- oder Tetra-
65 zolocheinheit enthalten, wie z. B.

| | |
|--------------------------------------|----|
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b]isoquinoline | 5 |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-a]isoquinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-b]isoquinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[5,1-a]isoquinoline | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyridine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyridine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-c]pyridine | 10 |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoline | |
| [1,2,3]Triazolo[5,1-a]isoquinoline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-b]pyridazine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,5-d]pyridazine | 15 |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b]cinnoline | |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-a]phthalazine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrimidine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-c]pyrimidine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine | 20 |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-c]pyrimidine | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-c]quinazoline | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]quinazolin | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-c]quinazolin | |
| [1,2,4]Triazolo[5,1-b]quinazolin | 25 |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]pyrimidine | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-c]pyrimidine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-d]pyrimidine | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinazoline | |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-c]quinazoline | 30 |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyrazine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrazine | |
| [1,2,3]Triazolo[4,5-b]pyrazin | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a]quinoxaline | 35 |
| [1,2,3]Triazolo[1,5-a]quinoxaline | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-b][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-d][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[3,4-f][1,2,4]triazin | 40 |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-b][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[5,1-c][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[4,3-a][1,3,5]triazin | |
| [1,2,4]Triazolo[1,5-a][1,3,5]triazin | 45 |
| Tetrazolo[1,5-a]pyridine | |
| Tetrazolo[1,5-b]isoquinoline | |
| Tetrazolo[1,5-a]quinoline | |
| Tetrazolo[5,1-a]isoquinoline | |
| Tetrazolo[1,5-b]pyridazine | 50 |
| Tetrazolo[1,5-b]cinnoline | |
| Tetrazolo[5,1-a]phthalazine | |
| Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine | |
| Tetrazolo[1,5-c]pyrimidine | |
| Tetrazolo[1,5-a]quinazoline | 55 |
| Tetrazolo[1,5-c]quinazoline | |
| Tetrazolo[1,5-a]pyrazine | |
| Tetrazolo[1,5-a]quinoxaline | |
| Tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine | |
| Tetrazolo[5,1-c][1,2,4]triazine | 60 |
| Tetrazolo[1,5-d][1,2,4]triazine | |
| Tetrazolo[5,1-f][1,2,4]triazine | |

14. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel z. B. Luft, Sauerstoff, Ozon, H₂O₂, organische Peroxide, Persäuren wie die Peressigsäure, Perameisensäure, Perschwefelsäure, Persalpetersäure, Metachlorperoxibenzoesäure, Perchlorsäure, Perchlorate, Peracetate, Persulfate, Peroxide, Sauerstoffspezies und Radikale wie OH, OOH Singuletsauerstoff, Ozon, Superoxid (O₂), Ozonid, Dioxygenyl-Kation (O₂⁺), Dioxirane, Dioxitane, Fremy Radikal eingesetzt werden.

15. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) aliphatische Ether, arylsubstituierte Alkohole sind z. B.

5 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
 Ethylenglykolmonophenylether
10 2-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
15 3,4-Dimethoxybenzylamin
 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
sind.

20 16. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Olifine (Alkene) z. B.

25 2-Allylphenol
 2-Allyl-6-methylphenol
 Allylbenzol
 3,4-Dimethoxy-propenylbenzol
 p-Methoxystyrol
 1-Allylimidazol
30 1-Vinylimidazol
 Styrol
 Stilben
 Allylphenylether
 Zimtsäurebenzylester
35 Zimtsäuremethylester
 2,4,6-Triallyloxy-1,3,5-triazin
 1,2,4-Trivinylcyclohexan
 4-Allyl-1,2-dimethoxybenzol
 4-tert-Butylbenzoësäurevinylester
40 Squalen
 Benzoinallylether
 Cyclohexen
 Dihydropyran
 N-Benzylzimtsäureanilid

45 sind.
17. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Phenoether z. B.

50 2,3-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,4-Dimethoxybenzylalkohol
 2,6-Dimethoxybenzylalkohol
 Homovanillylalkohol
55 4-Hydroxybenzylalkohol
 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol
 2-Methoxybenzylalkohol
 2,5-Dimethoxybenzylalkohol
 3,4-Dimethoxybenzylamin
60 2,4-Dimethoxybenzylamin-hydrochlorid
 Veratrylalkohol
 Coniferylalkohol
 Veratrol
 Anisol

65 sind.
18. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen der Komponente d) Carbonylverbindungen z. B.

DE 44 45 088 A1

| | |
|--|----|
| 4-Aminobenzophenon | |
| 4-Acetylbenzophenon | |
| Benzophenon | |
| Benzil | 5 |
| Benzophenonhydrazone | |
| 3,4-Dimethoxybenzaldehyd | |
| 3,4-Dimethoxybenzoic acid | |
| 3,4-Dimethoxybenzophenon | |
| 4-Dimethylaminobenzaldehyd | |
| 4-Acetylbenzophenone hydrazone | 10 |
| Benzophenon-4-carboxylic acid | |
| <u>Benzoylacetone</u> | |
| Bis-(4,4'-dimethylamino)-benzophenon | |
| Benzoin | |
| Benzoinoxime | 15 |
| N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin | |
| 2-Amino-5-chlor-benzophenon | |
| 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd | |
| 4-Methoxybenzaldehyd | |
| Anthracinon-2-sulfonic acid | 20 |
| 4-Methylaminobenzaldehyd | |
| Benzaldehyd | |
| Benzophenon-2-carboxylic acid | |
| 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic acid anhydride | |
| (S)(-)-2-(N-Benzylpropyl)-aminobenzophenon | 25 |
| <u>Benzylphenylethylene sulfide anhydride</u> | |
| <u>N-Benzylbenzimidazole</u> | |
| 4,4'-Bis-(dimethylamino)-thiobenzophenon | |
| 4,4'-Bis-(diacetylamino)-benzophenon | |
| 2-Chlorbenzophenon | 30 |
| 4,4'-Dihydroxybenzophenon | |
| 2,4-Dihydroxybenzophenon | |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyde hydrazine | |
| 4-Hydroxybenzophenon | |
| 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon | 35 |
| 4-Methoxybenzophenon | |
| 3,4-Dihydroxybenzophenon | |
| p-Anisic acid | |
| p-Anisaldehyd | |
| 3,4-Dihydroxybenzaldehyd | 40 |
| 3,4-Dihydroxybenzoic acid | |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd | |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoic acid | |
| 4-Hydroxybenzaldehyd | |
| Salicylaldehyd | |
| Vanillin | 45 |
| Vanillinsäure | |

sind.

19. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente e) als freies Amin im Falle der in situ Generation oder Reaktionsvermittlung in Kaskadenform bei Hydroxybenztriazol, Benztriazol eingesetzt wird.

20. Mehrkomponentensystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidoreduktasen von Weißfäulepilzen, anderen Pilzen, Bakterien, Tieren oder Pflanzen stammende Enzyme sind, die aus den natürlichen oder gentechnisch veränderten Organismen gewonnen werden.

21. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren modifizierte Enzyme, Enzymbestandteile, prosthetischen Gruppen oder Mimicsubstanzen wie Hämgruppen oder Hämgruppen enthaltende Verbindungen sind.

22. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß O₂ durch H₂O₂ + Katalase oder andere Systeme oder H₂O₂ aus GOD + Glucose oder andere Systeme in situ generiert wird.

23. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß es es kationbildende Metallsalze enthält.

24. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ti³⁺, Cer⁴⁺, Mg²⁺ und Al³⁺ sind.

25. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1 und 24, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Polysaccharide und/oder Proteine enthält.

26. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Polysaccharide Glucane, Mannane, Dextrane, Lävane, Pektine, Alginate oder Pflanzengummis und/oder eigene von den

Pilzen gebildete oder in der Mischkultur mit Hefen produzierte Polysaccharide oder die Proteine Gelantine, Albumin u. a. sind.

27. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 1—26, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusätze Einfachzucker, Oligomerzucker, Aminosäuren, Polyethylenglycole, Polyethylenoxide, Polyethylenimine und Polydimethylsiloxane enthält.

5 28. Verwendung des Mehrkomponentenbleichsystems nach einem der Ansprüche 1—27, dadurch gekennzeichnet, als Zusatz zu Waschformulierungen mit an sich bekannten waschaktiven Substanzen oder Waschmitteladditiven.

10 29. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Bereich zwischen 2 und 12, vorzugsweise zwischen 4 und 10 liegt.

30. Mehrkomponentenbleichsystem nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 10°C und 60°C vorzugsweise zwischen 20°C—40°C liegt.

15

20

~

25

30

35

40

45

50

55

60

65